Chemisch-pharmakognostische Studien

über die

Safransorten des Handels.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Georg Kuntze

aus Natzungen.

ERLANGEN.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1886.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Facultät zu Erlangen.

Referent: Prof. Dr. Hilger.

Nachstehende Arbeit führte ich im Universitäts-Laboratorium für angewandte Chemie auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Hilger aus.

Ich entledige mich einer angenehmen Pflicht, indem ich meinem hochverehrten Lehrer für seine mir in jeglicher Hinsicht bereitwilligst ertheilte Unterstützung meinen innigsten Dank ausspreche.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0118

Das eingehende Studium vegetabilischer Nahrungs- und Genussmittel zum Zwecke der Beurtheilung der Reinheit, sei es durch mikroskopische oder auch chemische Forschung, ist Bedürfniss geworden.

Besonders werthvoll bleibt zur Erreichung dieses Zieles die Behandlung solcher Fragen in Form von Monographien, welche beabsichtigen, eine Gesammtübersicht über das vorliegende botanisch-pharmakognostische Material, sowie über die vorhandene chemische Charakteristik zu liefern.

Einen Beitrag in dieser Richtung zu liefern, beabsichtigt die folgende Arbeit, welche ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Hilger unternahm.

Der Safran des Handels besteht aus den getrockneten Narben mit den oberen Theilen des Griffels von Crocus sativus L., der Safranpflanze aus der Familie der Irideen, welche sich botanisch folgendermassen charakterisirt.

Die niedergedrückt-kugeligen Safran-Zwiebeln sind von nussbraunen, faserigen Scheidenblättern rings herum vollständig umhüllt, durch die Ueberreste der abgestorbenen vorjährigen Scheide geschopft, unten mit einem Kranze einfacher Nebenwurzeln versehen.

Die blühenden Stengel sind von 5—6 häutigen, längsgestreiften, durchscheinenden, oben schief abgestutzten, meist unterirdischen Niederblättern umgeben.

Laubblätter sind 6—9 vorhanden, dieselben erscheinen zugleich mit den Blüthen, oder etwas früher; sie sind

schmal lineal, stumpf, am Rande eingerollt, dunkelgrün und unterseits mit einer flach vortretenden, weissen Mittelrippe versehen.

Blüthen trägt die Zwiebel 1—2, jede ist von einer, aus zwei sehr zarthäutigen, durchscheinenden Blättern gebildeten Scheide umhüllt, die fast die Länge der Perigonröhre besitzt. Sind 2 Blüthen vorhanden, so sind dieselben noch von einer einblätterigen, horizontal abgestutzten, gemeinsamen Scheide umschlossen.

Der Blüthenstiel ist 15—25 mm lang, undeutlich dreikantig. Das Perigon ist oberständig, trichterförmig und actinomorph, auf 5—10 cm zu einer Röhre verwachsen; unten ist das Perigon ungefärbt, oben blass-violett mit dunkleren Streifen, am Schlunde bärtig, der Saum ist sechstheilig, die einzelnen Saumabschnitte sind oblong und stumpf. Im Schlunde der Röhre sitzen vor den äusseren Perigonzipfeln 3 Staubfäden und umschliessen den fadenförmigen ca. 7—9 mm langen Griffel; derselbe ist unten farblos, oben gelb und trägt drei ca. 3 cm lange Narben.

Die Narben selbst sind röhrig eingerollt, nach oben trichterförmig erweitert, seitlich zusammengedrückt und an der Innenseite aufgespalten. Am Grunde sind die Narben gelblich, nach oben dagegen dunkelroth; der Narbenrand ist 3—4 mm breit und unregelmässig gekerbt, die Kerbzähne selbst sind mit länglichen, oben abgerundeten Papillen versehen.

Diese Narben bilden den Safran des Handels.

Geschichte des Safran's.

Der Safran ist wegen seines gewürzhaften, aromatischen Geschmacks und Geruchs als Gewürz und wegen seines vorzüglichen Farbstoffs als Färbemittel seit den ältesten Zeiten hoch gefeiert. Zur medicinischen Verwen-

dung gelangt der Safran hauptsächlich im Mittelalter. Seine Arzneiwirkung wird schon von Plinius XXI., 81, und von Homer in der Iliade erwähnt.

In Salomo's Hoheliede wird der Safran unter dem Namen Karkôm lobend erwähnt. Das griechische *Κρόκος* und das lateinische Crocum sind von Karkôm abgeleitet.

Der Name Safran ist dem persischen Safahran oder dem arabischen asfar, Femininum safra = gelb entlehnt.

Sowohl in der griechischen, wie auch römischen Literatur finden sich zahlreiche Stellen, die in lebendigen Zügen vorführen, welch' wichtige Rolle der Safran im classischen Alterthume eingenommen hat. Farbe, Geruch und Geschmack waren sehr geschätzt. Die Vornehmen trugen safrangelb gefärbte Gewänder; Theater und Speisesäle wurden mit Safran bestreut, oder mit Safranwasser besprengt; üppige Ruhekissen wurden aus Safran gepolstert und Speisen mit demselben gewürzt.

Vergl. Hehn, Kulturpflanzen und Hausthiere in ihrem Uebergange aus Asien nach Griechenland und Italien, 3. Aufl. 1877, pag. 225—231.

Der Safran ist wahrscheinlich in Vorderasien, vielleicht auch in Griechenland und Italien ursprünglich heimisch. Jedenfalls hat derselbe schon sehr frühe seine Wanderung nach dem Westen, also den Mittelmeerländern, sowie auch nach Afrika angetreten.

Theophrast im III. und IV. Jahrhundert vor Chr. hebt als vorzüglichen Safran denjenigen aus Kyrene, dem heutigen Hochlande von Barka in Nordafrika, hervor. Virgilius besang den Safran vom Tmolus-Gebirge in Lydien.

Dioscorides und Plinius nennen uns Orte, welche gute Safransorten liefern. So deuten auch einige Namen auf die Gegenden hin, in denen Safranculturen betrieben wurden.

Wir finden auf Sicilien ein Capo Zaffarano, östlich von Palermo und nordöstlich von Marsala, Cap Zafran an der Bai von Tunis.

Im X. Jahrhundert wurde durch ganz Persien bis zum Oxus Safran gebaut.

Nach Aschscharîf Alidrîsî findet man bei Isfahân in Persien vorzüglichen Safran. Vide Meyer, Geschichte d. Bot. 299; weitere Angaben ebenda pag. 282, 284.

In der Mitte des X. Jahrhunderts war der Safranbau in Spanien heimisch, wohin die Pflanze wohl ohne Zweifel durch die Araber gelangt ist.

Der Verbrauch des Safrans steigert sich im Mittelalter bedeutend, und damit verbreitet sich der Anbau dieser Pflanze auch über andere Länder Europas. In England und Frankreich schreibt man das Verdienst, Safranknollen eingeführt zu haben, den Kreuzfahrern zu.

Im XIV. und XV. Jahrhundert werden die Städte Brügge, Frankfurt und Nürnberg als grosse Niederlagen dieser Waare bezeichnet; dieselben deckten ihren Bedarf meist durch direkten Ankauf von catalonischen Safran, der in Barcelona zu Markte kam.

Wie bedeutend Deutschlands Verkehr in Safran war, geht aus der Thatsache hervor, dass 1448 in Verona auf einmal 16 Lasten zu 4—5 Ctr. „Zaffaran", welche nach Deutschland bestimmt waren, verzollt wurden. Sie waren auf 10,000 Ducaten geschätzt.

Von den damals gängigen Handelssorten finden wir in mittelalterlichen Schriften genannt: Safran aus den Abruzzen, aus Aquila, Aragonien, Calabrien, Catalonien, England, Marocco, Mirabel, Oesterreich, Toscana, Valenzia u. s. w. Erst gegen Ende des XVII. Jahrhunderts kam die Safrancultur in der Landschaft Gâtinais dazu. Vide Flückiger, Pharmokognosie 1883 pag. 738.

Handelssorten des Safrans.

1) Spanischer Safran. Derselbe wird in grösster Ausdehnung fast im ganzen Lande cultivirt. Die besten Sorten liefern die Provinzen Albacete und Cuenza; schwächere Qualitäten finden wir in den Provinzen Toledo, Cindad-Real etc. Der spanische Safran ist in Bezug auf Aussehen, Farbe und Geruch dem besten französischen Safran ebenbürtig. Ein grosser Theil der bei uns unter französischer Firma eingeführten Safransorten hat seine Heimath in Spanien.

2) Französischer Safran. In Frankreich ist der Anbau von Safran auf drei Departements beschränkt. Der beste Gâtinaissafran stammt von den Municipalgütern Bonzonvilles aux Bois im Departement Loiret. Die electe Waare setzt sich aus schön dunkelrothen, glänzenden, langen und breiten Narben zusammen. Die gelben Griffelenden fehlen völlig. Der Avignonsafran ist kleiner wie der vorige und ist heller gefärbt. Geringere Sorten liefert dann noch die Provence und Languedoc.

3) Oesterreichischer Safran. Die Safrancultur wurde zur Zeit, als Spanien vorübergehend unter der Herrschaft der Habsburger stand, von diesen nach dem Erzherzogthum Niederösterreich (Krems und Umgegend) verpflanzt. Während ehedem um Krems ca. 20 Orte den Safranbau eifrig betrieben, finden wir heute nur noch 3 Orte mit Safranbau beschäftigt. Der österreichische Safran wird allgemein für die beste Sorte gehalten; die Production ist indessen so gering, dass derselbe nur selten ausgeführt wird.

4) Ungarischer Safran, welcher in Bâcska cultivirt wird, ist dem österreichischen an Güte gleich, wird aber nicht exportirt.

5) Italienischer Safran. Wird in den Apenninen und Abruzzen, sowie auch in Sicilien angebaut. Die Safrancultur wird hauptsächlich im Thale von Acerno bei Barisciano, San Demetrio, San Pio della Camare, Collepretro, Novelli, San Mito und Castel del Monte in grossem Massstabe betrieben. Italienischer Safran ist in Farbe und Aussehen dem französischen ähnlich.

Andere Safransorten, so die türkischen, macedonischen und levantinischen, sind von geringer Bedeutung.

Geschichte über Safranculturen.

Die Safrancultur wird in den niedrigen, 2000—3000' hohen Bergabhängen der Abruzzen schon durch Generationen hindurch eifrig betrieben. Der ziemlich dürre und steinige Boden wird im August etwa $^1/_2$ Meter tief aufgegraben und mit Schafmist gedüngt, um ihn für das im Oktober folgende Pflanzen der Safranzwiebel vorzubereiten. Man pflanzt sie in Beete mit dazwischenliegenden Furchen; letztere werden, um den Boden möglichst auszunutzen, mit Korn besäet, und dieses wird vor Erscheinen der Safranblüthen abgeerntet; dann bleiben sie frei als Fusspfade für die Pflanzer und zur Bewässerung des Platzes. Jedes Beet ist etwa ein halbes Meter breit und mit 4—5 Reihen von Zwiebeln derart bepflanzt, dass sie sich der Länge nach berühren und mit einer 10 cm hohen Erdschicht nur eben bedeckt sind.

Die Ernte findet Ende Oktober und den November hindurch statt und wird am frühen Morgen von Weibern ausgeführt.

In der Regel wachsen verschiedene Blüthen an einer Zwiebel, mitunter sogar 10—12. Die Safranplätze bleiben 2 Jahre nutzbar, dann werden sie wieder mit Korn bepflanzt[1]).

1) Liter. Henry Groves im Pharm. Journ. and Transact. Ser. III Vol. 6, Nr. 272 p. 215.

Anderen Mittheilungen zufolge verlangt der Safran einen guten Boden, der sich leicht pulvern lässt und doch einige Bündigkeit besitzt. Vom Januar bis zur Legezeit, Mitte Juli, ist das Land schon dreimal gehackt und geklärt worden. Man legt die Zwiebeln in Reihen auf Fingerlänge von einander und 18 cm tief. Bis zur Ernte wird häufig gehackt, damit kein Unkraut aufkommt. Mit Ende September, Anfang Oktober kommen die Blüthen und zwar so hastig, dass sie in einer Nacht völlig aufgeschossen sind, sich am Morgen in der Sonne entfalten und das ganze Feld in einen stark duftenden, violetten Teppich verwandeln, auf welchem nicht das mindeste Grün sich zeigt. Regen ist in dieser Zeit schädlich. —

Im ersten Jahre wird wenig geerntet; die Haupternte erfolgt im zweiten Jahre. Nach der ersten Ernte bearbeitet man den Boden nur oberflächlich. Die zuerst gelegten Zwiebeln sind, nachdem sie ein paar junge Zwiebeln gebildet, abgestorben. Die jungen Zwiebeln treiben reicher Blüthen, lassen aber im nächsten Jahre wieder nach und müssen dann nach der dritten Ernte verpflanzt werden. Achtzehn Jahre müssen vergehen, ehe man das alte Kulturfeld wieder mit Zwiebeln besetzen darf.

Der Safranbauer hat in der Regel drei Felder mit Safran besetzt, ein „ein"-, ein „zwei"- und ein „dreijähriges Feld."

Die Ernte dauert 2—4 Wochen. Die Blüthen werden des Morgens gepflückt, sobald sie aufgebrochen sind, und müssen noch am nämlichen Tage aufgearbeitet werden. Die dreitheilige rothe Narbe wird von dem langen gelben fadenförmigen Pistill abgelöst, so dass noch ein Theil des gelben Fadens daran hängen bleibt. Die Arbeit geschieht möglichst im Freien wegen des starken Geruchs, der den Leuten häufig Kopfschmerzen verursacht. Auch der geübteste Arbeiter kann täglich nicht mehr als 1 Kilo Narben

zupfen. Nach Marquart's Berechnung erfordert ein Pfund Safran gegen 60,000 Blüthen.

Das Trocknen geschieht unmittelbar nach dem Pflücken und zwar so, dass man den Safran, auf Haarsieben ausgebreitet, $^1/_2$ Stunde der Wärme eines gelinden Kohlenfeuers aussetzt. Vide ausländische Handels- und Nährpflanzen von Zippel.

Heinitsch macht einige Mittheilungen über den Stand der Safranculturen in Lancaster-County. Derselbe gibt an, dass zu einem Pfunde trockenen Safran's 64,000 Blüthen erforderlich sind. (Proceedings of the americ. Pharm. Association 1866.)

Die Safran-Produktion in Frankreich ist bedeutend, jedoch nur auf drei Departements beschränkt, von denen Loiret die grösste Menge und beste Qualität liefert. Ein Safranfeld trägt erst zu Ende des zweiten Jahres reichlich und nach drei Jahren ist es so erschöpft, dass es vor 15—16 Jahren nicht zu demselben Zwecke benutzt werden kann. Die durchschnittliche Ernte im 2. u. 3. Jahre schwankt zwischen 10—30 Kilo trockener Narben pro Hectar.

Pharmac. Journal and Transact Ser. III, V, 4 Nr. 185 p. 551, Jahresbericht 1867 pag. 27.

Die zur Untersuchung gelangten Handelssorten wurden von den Firmen Gehe & Comp., Dresden, und Diedr. Buschmann, Braunschweig, geliefert. Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesen Firmen, speciell dem Herrn G. Bode, Vertreter des Hauses Buschmann, an dieser Stelle meinen Dank abzustatten für Beschaffung der zahlreichen Handelssorten, sowie auch Berichterstattung über verschiedene Safranculturen.

Bestandtheile des Safrans.

Die Zusammensetzung des echten Safrans gibt Stöddart folgendermassen an:

Färbende Substanzen (Polychroit etc.)	62,31 %
Flüchtiges Oel	1,32 „
Rohrzucker	0,43 „
Traubenzucker	0,11 „
Gummi und verwandte Stoffe	7,50 „
Zellstoff	9,64 „
Asche	6,82 „
Feuchtigkeit	10,87 „

Die Formel des Crocins, welche Weiss zu $C_{16}\ H_{18}\ O_6$ annimmt, konnte Stöddart bestätigen (62,74 % C; 5,88 % H); für die vollständige Zersetzung des Polychroits glaubt St. Gegenwart von Rohrzucker als wesentlich annehmen zu müssen.

Wie er meint, erfolgt dieselbe nach folgendem Schema:

Polychroit		Rohrzucker		Wasser
$C_{48}\ H_{66}\ O_{18}$	+	$C_{12}\ H_{22}\ O_{11}$	+	$2H_2O$
= Crocin		Carvol		Glycose

$$= 2C_{16}\ H_{18}\ O_6 + C_{10}\ H_{14}\ O + 3C_6\ H_{12}\ O_6$$

vide Jahresbericht 1876 p. 84—85. Koenig, Zusammensetzung des Safrans. Pharm. Centralh. 1883 p. 19.

N-haltige Substanzen	11,74 %
Flüchtiges äther. Oel	0,61 „
Fett	3,22 „
N-freie Substanzen	44,36 „
Holzfaser	4,37 „
Asche	4,37 „

Elsner, Pharm. Centralh. 1883 p. 19.

Reiner Safran gibt nahe an 40 % wässeriges Extract.

E. Schmidt untersuchte zwei Safranarten und fand den Gehalt an Thonerde in

Probe I zu 0,115 %
Probe II zu 0,123 „

Der Nachweis der Thonerde geschah so, dass Safran nach und nach in Salpeter, welcher in einem Silbertiegel zum Schmelzen erhitzt war, eingetragen und die erhaltene Schmelze in der üblichen Weise weiter verarbeitet wurde. Vide Archiv d. Pharm. 221, 676 und Centralh. 1883 p. 555.

J. Biel in Petersburg hat in unzweifelhaft echtem Safran Thonerde gefunden und zwar 0,283 %. Archiv d. Pharmac. Jhrg. 1884 p. 29.

Nach Bouillon-Lagrange und Vogel sind in 100 % luftrockenen Safran enthalten:

Wasser	10,0 %
Flüchtiges Oel . . .	1,04 „
Gummi	6,50 „
Safranfarbstoff . . .	65,0 „
Wachsartige Materie .	0,5 „
Parenchymatöser Stoff .	0,5 „

Otto Caspar führte eine Anzahl Crocusuntersuchungen aus, bei denen er Wassergehalt, Crocin und Aschengehalt quantitativ bestimmte. Die Wassergehaltbestimmungen geschahen durch Austrocknen bei 100° C. —

Crocin wurde durch Erschöpfen des Safrans mit Chloroform, resp. mit Chloroformdämpfen in einem geeigneten Apparat extrahirt und durch Wägung des nach dem Verdampfen des Chloroforms bleibenden Rückstandes bestimmt. Die sich ergebende Zahlenreihe ist:

Nr.	Wasser	Crocin	Asche
1	14,70 %	6,23 %	7,03 %
2	14,00 „	6,51 „	6,58 „
3	14,20 „	6,99 „	6,52 „
4	13,60 „	6,69 „	6,36 „
5	13,20 „	6,88 „	6,33 „
6	13,70 „	6,37 „	6,72 „

Nr.	Wasser	Crocin	Asche
7	13,95 %	6,58 %	6,95 %
8	14,03 „	6,75 „	6,63 „
9	13,56 „	6,44 „	6,23 „

Jahresbericht 1881—82 pag. 84. Safranöl. Methode der Darstellung nach Bouillon, Vogel und Quadrat durch Destillation mit Wasserdämpfen. Henry destillirt unter Zusatz von Kochsalzlösung und Kalilauge.

Die Ausbeute betrug 9,4 %. Eigenschaften: Gelb, dünnflüssig, schwerer als Wasser, riecht safranähnlich, schmeckt bitter, brennend scharf, etwas ätzend, nach Henry-Bouillon und Vogel. Leichter als Wasser nach Quadrat. Verwandelt sich allmählich in eine feste Masse, die in Wasser untersinkt (Henry und Quadrat). Löslich in Wasser nach Bouillon. Liter. Gmelin Kraut VII 1 pag. 358 Crocetin und Crocin.

Crocin mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure im Wasserstoff — oder Kohlensäurestrome erhitzt, zerfällt in Crocetin, und Crocinzucker geht in Lösung. Crocetin stellt ein amorphes dunkelrothes Pulver dar, welches in Wasser nur wenig löslich ist, leichter in Aether und Alkohol. Schwefelsäure färbt dasselbe blau. Bleisalze färben Crocetin citronengelb. Mit Zinnsalz gebeizte Zeuge werden schmutzig grüngelb gefärbt, auf Zusatz von Ammoniak werden sie dann goldgelb.

Crocin. Darstellung nach Quadrat.

Der Safran wird zunächst mit Aether entfettet, hierauf mit Wasser ausgekocht, die filtrirte Lösung mit Bleiessig gefällt, das Bleisalz gewaschen und dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt, wobei das Crocin vom Schwefelblei aufgenommen und zurückgehalten wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit Weingeist ausgekocht. Beim Verdunsten bleibt Crocin zurück. Hierbei soll nach Rochleder's Angabe schon theilweise Zersetznng eintreten.

Eigenschaften: Geruchlos; verändert sich im Licht erst nach langer Zeit. Lebhaft rothes Pulver, welches durch Salpetersäure grün, durch Schwefelsäure anfangs indigblau, dann violett gefärbt wird.

Wässerige Alkalien zerlegen Crocin bei 100° unter Bildung eines flüchtigen Oeles, welches nach längerer Zeit zu einer braunen, in Wasser untersinkenden Masse wird.

Crocin löst sich leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Aether. Kupferoxydsalze färben die Lösung grün. Liter. Gmelin Kraut VII 2 pag. 1410.

Darstellungsweise des Crocins nach Weiss, Journ. für pract. Chem. 101, 65.

Der Safran wird mit Aether entfettet, dann mit Wasser extrahirt, der wässerige Auszug mit Weingeist versetzt und nach einiger Zeit filtrirt. Aus dem Filtrat fällt W. dann das Crocin mit Aether aus. —

Bei den ausführlichen Arbeiten, die Weiss über die Bestandtheile des Safrans anstellte, fand Verf., dass 1) der rothe Farbstoff des Safrans, welcher bis 1862 Polychroit und dann vor 6 Jahren von Rochleder (Jahresbericht 1862 p. 11) Crocin genannt wurde, ein ganz eigenthümliches Glycosid ist, was noch niemals rein dargestellt worden war und dessen völlige Reindarstellung auch Weiss nicht glückte, 2) dass sich dasselbe durch Säuren in Zucker, in ein flüchtiges Oel und in einen neuen rothen Farbstoff spaltet, 3) dass Safran nur geringe Mengen von fertig gebildeten Oel und Zucker enthält, 4) dass dieses freie Oel wahrscheinlich dasselbe ist, als dasjenige, welches bei der erwähnten Spaltung des Polychroits auftritt, und dass demnach der geringe Gehalt des Safrans an freiem flüchtigen Oel und an Zucker von einer schon natürlich in dem Safran vorgegangen geringfügigen Spaltung des Polychroits herrührt, und dass 5) der Polychroit, wie er bisher aus dem Safran dargestellt worden war und, wie rein man ihn

auch daraus zu isoliren strebte, doch immer einen Gehalt von bereits daraus durch Abspaltung resultirten neuen Farbstoff beigemengt enthält. Für das natürliche Glycosid behält Weiss den Namen Polychroit bei, während er den daraus durch Abspaltung resultirenden Farbstoff Crocin nennt, welcher demnach das Crocetin von Rochleder betreffen würde. Vide Jahresber. 1868 p. 35.

R. Kayser unternahm eine neue Untersuchung des Safrans behufs Bestätigung anderweitig gemachter, älterer Angaben über die Bestandtheile desselben und erhielt folgende Resultate:

Aetherisches Safranöl. Nachdem der Safran in üblicher Weise, jedoch im Kohlensäurestrom, mit Wasser destillirt war, wurde das Oel mit Aether aufgenommen und dieser wieder im Kohlensäurestrom entfernt. Das schwach gelbliche Oel erwies sich von der Zusammensetzung

C_{10} H_{16}, gehört also in die Gruppe der Terpene.

Safranfarbstoff, Crocin. Der mit Aether erschöpfte Safran wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser ausgezogen und dieser Auszug mit Knochenkohle geschüttelt, wobei der Farbstoff von der Kohle aufgenommen wurde. Die mit Wasser ausgewaschene und getrocknete Kohle wurde darauf mit starkem Weingeist ausgekocht und filtrirt. Nach Entfernung des Weingeistes hinterblieb eine spröde, gelblichbraune Masse, welche ein gelbes Pulver lieferte.

Das auf diese Weise hergestellte Crocin ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, wenig in Alkohol und Aether. Salpetersäure und Schwefelsäure geben damit blaue Lösungen, welche sich nach einiger Zeit verändern und braun werden. Salzsäure gibt eine gelbe Lösung ohne Farbenveränderung.

Bleiessig, Kalk und Barytwasser zersetzen das Crocin in der Wärme in Crocetin und Zucker. Für das Crocin

gibt Kayser die Formel C_{44} H_{70} O_{28}. Crocetin entsteht, wie bemerkt, bei der Zersetzung des Crocins; die Darstellung geschieht, indem man Crocin mit Salzsäure im Kohlensäurestrom kocht. Das erhaltene Product bildet ein hochrothes Pulver, welches wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist, und sich dadurch dem Crocin gegenüber charakterisirt. Wässerige alkalische Lösungen lösen Crocetin leicht, und lassen den Farbstoff auf Zusatz von Säuren in orangerothen Flocken wieder ausfallen. Die weingeistigen Lösungen von Crocetin verursachen in wässerigen Lösungen von Bleiacetat, in Kalk und Barytwasser hochroth gefärbte Niederschläge, welche Verbindungen von Crocetin mit Blei, Calcium und Baryum darstellen. Gegen Schwefelsäure und Salzsäure verhält sich Crocetin wie Crocin.

100 grm Crocin liefern 28,6 Crocetin.

Die Formel des letzteren ist nach dem Verf.

C_{34} H_{46} O_9. —

Crocose, Safranzucker wird neben Crocetin bei der Spaltung des Crocins erhalten; das Reductionsvermögen dieses Zuckers ist halb so gross als das der Dextrose. Die Lösung desselben schmeckt rein süss und dreht die Polarisationsebene stark rechts. Er crystallisirt in rhombischen Crystallen, deren Formel C_6 H_{12} O_6 ist.

Pikrocrocin, Safranbitter: Diese Substanz erhält Kayser aus dem Aether, mit welchem der getrocknete Safran längere Zeit ausgezogen wurde; es sind prismatische Krystalle von reinem, bitteren Geschmacke, leicht in Wasser und Alkohol löslich, bei 75° schmelzend. Wie das Crocin, so gehört auch dieser Körper in die Klasse der Glycoside, die Formel wurde zu C_{38} H_{66} O_{17} berechnet. Bei der Spaltung des Pikrococins wird Safranöl und Zucker gebildet.

Dieses Oel gehört ebenfalls in die Gruppe der Terpene und scheint mit dem im Safran bereits gebildeten

Safranöl identisch zu sein. Der gleichzeitig abgespaltene Zucker gleicht in seinen Eigenschaften, Reductionsvermögen etc. der Crocose. Literat. Berliner Jahresber. 1884 B XVII 2228. Jahresbericht d. Pharmacie 1885 p. 81.

Reactionen des Safranfarbstoffes.

Folgende Reaction des echten Safranfarbstoffes empfiehlt Stöddart (Pharm. Journal and Trans. Vol. 7. 3 Ser. Nr. 325 p. 238.) Ein sehr verdünntes wässeriges Infusum des Crocus wird mit wenig Zucker und mit so viel stark verdünnter Salzsäure versetzt, dass es sich entfärbt. Kocht man nun auf, so wird die gelbe Farbe in wenigen Secunden wiederkehren, indem sich zugleich eine schöne Fluorescenz in Roth zeigt. Safranauszüge mit 23232 p. Wasser angefertigt, liessen die Reaction noch erkennen.

Curcuma gibt eine ähnliche Reaction, ist aber leicht durch ihr Verhalten gegen Alkalien von Safran zu unterscheiden.

Vide Jahresbericht 1876 p. 84.

In Bezug auf obige Reaction nach Stöddart bemerkt Flückiger in der Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. Jhrg. 1877 Nr. 9 p. 67, dass sie nur dem Zucker, nicht dem Farbstoffe des Safrans eigenthümlich sei. Dragendorff bestätigt die Angabe Flückigers. Auch Schillenberg hat (Farmac. Tidskrift Jg. 18 Nr. 5 p. 65 und Pharm. Centralh. Jg. 18 Nr. 15 p. 115) darauf aufmerksam gemacht, dass Zucker allein die Stöddart'sche Reaction veranlasst. Jahresb. 1878 p. 56; Koenig, Pharmac. Centralh. 1883 p. 19.

Alles Safranpulver, welches mit conc. Schwefelsäure nicht blau, sondern schwarz wird, ist als verfälscht zu betrachten.

Dr. Biel (Pharmaceut. Zeitschr. f. Russland 21. 815; Centralhalle 1882 p. 619.)

Verfasser war bemüht, ein leichtes Verfahren ausfindig zu machen, welches auch dem Ungeübten die Frage beantworten lässt, ob er echten Safran oder gefärbte Calendulablüthen vor sich hat, und entdeckte, dass Petroleumäther über die verdächtige Waare gegossen, in wenigen Minuten sich intensiv citronengelb färbte, während echte Safrannarben denselben völlig ungefärbt lassen. Eine Bestätigung obiger Angaben Biel's finden wir Pharm. Centralh 1883 p. 328.

Gehe & Comp. schreiben über dieses Prüfungsverfahren in der Centralh. 1883 p. 444.

Das aufgestellte Prüfungsverfahren, Behandlung des verdächtigen Crocus mit Petroläther, — der von echten Narben ungefärbt bleiben soll, — vermögen wir nicht unbedingt als zuverlässig zu bezeichnen; bei den von uns angestellten Versuchen mit griffelfreien Narben hat der Petroläther doch eine schwach gelbliche Färbung angenommen, die bei natureller, zuverlässig unverfälschter Waare noch deutlicher hervortritt. —

Nach den von mir angestellten Versuchen mit electen Safransorten kann ich nur die Angaben von Gehe & Comp. bestätigen. Unzerkleinerter Safran gibt beim Uebergiessen mit Petroläther schon nach kurzer Zeit ein Filtrat, welches deutlich gelb gefärbt ist. Wendet man bei gleicher Behandlung ein Safranpulver an, so erhält man intensiv gefärbte Auszüge. Obige Methode muss deshalb auf Grund der vorliegenden Thatsachen als unzuverlässig bezeichnet werden.

Im Anschlusse an diese Uebersicht über die chemische und botanische Charakteristik des Safran folgen nun die Resultate einer Versuchsreihe, welche dazu bestimmt war, einerseits Beiträge zur chemischen Beschaffenheit der Safransorten des Handels zu liefern, um Anhaltungspunkte für

die Beurtheilung der Reinheit zu gewinnen, andererseits die beim Safran vorkommenden absichtlichen Beimengungen näher kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurden Versuche eingeleitet, dazu bestimmt, die Mineralbestandtheile des Safrans näher kennen zu lernen, die in Aether löslichen Bestandtheile, die Farbstoffmengen festzustellen; nicht minder die übrigen Bestandtheile des Safrans zu studieren. Durch eingehende mikroskopische Untersuchungen, chemische Arbeiten wurden ausserdem zahlreiche pulverisirte Safrane und Safransurrogate in ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten charakterisirt.

Die Untersuchung auf Aschen- und Feuchtigkeitsgehalt gelangte in folgender Weise zur Ausführung. In einer Platinschale wurden ca. 3 g Crocus dem Gewichte nach genau bestimmt, sechs Stunden bei 100° C im Luftbade getrocknet und wieder gewogen. Innerhalb dieser Zeit trat, wie die Erfahrung zeigte, Gewichtsconstanz ein, und wurde aus der Differenz der vor und nach dem Trocknen erhaltenen Gewichtszahlen der Feuchtigkeitsgehalt in Prozenten berechnet. Hieran reihte sich direct die Bestimmung der Mineralbestandtheile, indem die zur Feststellung des Feuchtigkeitsgehaltes benutzte Substanz nunmehr in der Platinschale vorsichtig eingeäschert und geglüht wurde, bis die Asche vollständig weiss erschien. Der Prozentgehalt an Mineralbestandtheilen ist auf das Gewicht der nicht getrockneten Substanz berechnet. In folgender Tabelle sind die erhaltenen Resultate angeführt:

Safransorten:	Aschen %	Feuchtigkeit %
Crocus elect. Coupé Gatinais	5,79 %	13,60 %
Crocus Gatinais naturel	6,26 „	13,93 „
Crocus Gatinais elect.	6,20 „	13,50 „

Safransorten:	Aschen %	Feuchtigkeit %
Crocus Gatinais elect. vieux	5,07 %	16,82 %
Crocus Gatinais vieux (1884)	6,64 „	13,50 „
Crocus Gatinais nouveau coupé	5,16 „	13,04 „
Crocus Gatinais natur. extra	5,35 „	12,95 „
Crocus Gatinais epluché	5,13 „	11,06 „
Crocus Gatinais elect.	4,64 „	13,01 „
Crocus Gatinais naturel	5,98 „	15,76 „
Crocus Gatinais elect.	4,48 „	12,47 „
Crocus d'Espagne Mancha Super.	5,42 „	11,38 „
Crocus hispanic. Aragon (Sierra)	6,27 „	9,65 „
Crocus hisp. Aragon (Rio)	6,06 „	11,40 „
Crocus hisp. baja	6,64 „	10,26 „
Crocus hisp. Mediana (Tobarra)	5,27 „	13,15 „
Crocus hisp. corriente	5,62 „	8,89 „
Crocus hisp. Muy superiore	5,38 „	9,38 „
Crocus hispanicus	5,29 „	11,02 „
Crocus hisp. natur.	6,70 „	13,50 „
Crocus hisp. natur.	6,55 „	14,42 „
Crocus hispanic. Select.	5,38 „	9,07 „
Crocus hispanic. nat.	5,50 „	12,00 „
Crocus hispanic. coupé	5,37 „	12,24 „
Crocus hisp. Sr. extr.	6,90 „	13,09 „
Crocus hispanicus	6,56 „	13,98 „
Italienischer Safran	5,48 „	10,32 „
Oesterreichischer Safran	5,01 „	9,80 „
Oesterreichischer Safran	4,80 „	12,03 „
Neapolitanischer Safran	5,59 „	11,60 „

Vorstehende Zahlen zeigen uns, dass der Aschengehalt des Safrans sich zwischen constanten Grenzen bewegt, als Minimum wurden 4.48 %, als Maximum 6.90 % Asche gefunden. Irgendwelche Relation zwischen Aschengehalt und

Feuchtigkeitsgehalt besteht nicht. Die Asche von reinem Crocus muss weiss, höchstens grauweiss gefärbt erscheinen. Die Asche wurde auf ihre Löslichkeit in Wasser und Salzsäure geprüft und dabei folgende Werthe gefunden:

In Wasser lösliche Bestandtheile	59,00 %
In Salzsäure lösliche Bestandtheile	28,59 „
Unlöslicher Rückstand	12,40 „
Summa	99,99 %

Im Anschluss an obige Versuche wurden auch Calendula und Carthamus geprüft, es ergab der Aschengehalt im Mittel von 3 Bestimmungen, für

	Aschengehalt in %
Calendula offic.	8.40 %
Carthamus tinct.	7.85 %

Die Asche von Calendula ist intensiv grün gefärbt, bedingt durch einen Mangangehalt. Carthamus liefert eine rothbraune Asche. Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse sei erwähnt, dass beide Substanzen einen doppelt hohen Prozentsatz unlöslicher Bestandtheile, im Vergleich zu Crocus, hinterlassen.

Es wurden folgende Zahlen gefunden:

Calendula offic.	
Wasserlösliche Bestandtheile	51,50 %
Salzsäurelösliche Bestandtheile	24,68 „
Unlöslicher Rückstand	23,80 „
Summa	99,98 %

Carthamus tinct.	
Wasserlösliche Bestandtheile	33,28 %
Salzsäurelösliche Bestandtheile	44,11 „
Unlöslicher Rückstand	22,61 „
Summa	100,00 %

Wenn nun einerseits aus obigen Versuchsresultaten hervorgeht, dass es mit Hülfe der Aschenanalyse selten gelingen wird, selbst hohe Prozentsätze vegetabilischen Ursprunges nachzuweisen, so bieten anderseits die gefundenen Zahlen dort einen vorzüglichen Anhaltspunkt, wo es sich um mineralische Zusätze handelt, die bezwecken, das Gewicht des Safrans zu erhöhen.

Ist deshalb der Aschengehalt von 8 % überschritten, so müssen wir einen Safran beanstanden. Die Natur des betreffenden Beschwerungsmaterials zu ergründen, ist Aufgabe der weiteren Analyse.

Ein näheres Studium der Aetherbestandtheile von Crocus, der Blüthen von Calendula und Carthamus reihte sich an, wobei in Berücksichtigung kamen: in dem in Wasser löslichen Theile die Bestimmung der Alkalien, Phosphorsäure, des Chlors und der Schwefelsäure, in dem in Salzsäure löslichen Theil nur die Phosphorsäure.

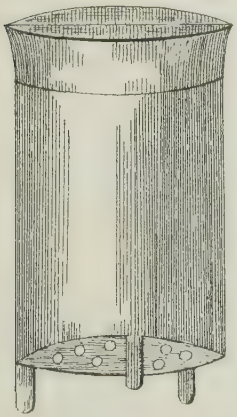
Die folgenden Tabellen geben eine Uebersicht über die durch die Analyse festgestellte prozentische Zusammensetzung der Aschen von Crocus, Calendula und Carthamus. Es ist dabei beachtenswerth, dass der Phosphorsäuregehalt der Crocusasche gegenüber denjenigen von Calendula und Carthamus bedeutend höher ist, und dürfte diese Thatsache für die Beurtheilung reiner Crocussorten in einzelnen Fällen von Werthe sein. Vide pag. 47—49.

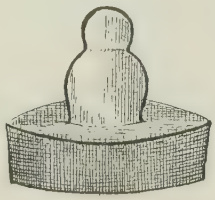
Die in Aether löslichen Bestandtheile des Crocus.

Zur Extraction wurde ca. 3,0 g des fein gepulverten Materiales angewandt. Die Extractionsdauer betrug 24—36 Stunden und wurde dann für beendigt erachtet, wenn der ablaufende Aether völlig farblos erschien, was bei Anwendung des Soxhlet'schen Extractionsapparates innerhalb erwähnter Zeitgrenzen erfolgte. Es wurden auf diese Weise folgende Zahlen gefunden:

Handelssorte.	Aetherisches Extract aus der Differenz des bei 100° getrockneten Rückstandes.
1) Crocus Gatinais	6,34 %
2) Crocus Gatinais elect.	3,54 „
3) Crocus Gatinais	9,32 „
4) Crocus Gatinais	11,05 „
5) Crocus Hispanic. Selec.	14,40 „
6) Crocus Hisp. Muy super.	6,60 „
7) Crocus Neapolitan. (Aquila)	12,94 „

Bei diesen Extractionsarbeiten war ich bemüht, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches gegenüber der bis jetzt üblichen Methode die unvermeidlichen Fehlerquellen möglichst vermeidet. Nämlich bei den indirecten Extractbestimmungen, die mittelst des Soxhlet'schen Apparates ausgeführt werden, tritt uns stets der Uebelstand entgegen, dass in Folge der hygroskopischen Wirkung des Filtrirpapieres, welches die zu extrahirende Substanz umhüllt, niemals ein constantes Gewicht des Rückstandes erzielt wird. Um diesen Fehler nun auf ein Minimum zu reduciren, wende ich den in nachstehender Figur veranschaulichten Apparat an. —





Ein weites, mit eingeschliffenem Stöpsel versehenes Wägerohr, welches den Innenraum eines Soxhlet'schen Extractors möglichst ausfüllt, wird am Boden mehrfach durchlöchert und an den Rändern noch mit drei kurzen Glasfüssen versehen, die einerseits den dünnen Boden des Apparates schützen, anderseits auch ein leichtes Abfliessen der Extractionsflüssigkeit ermöglichen.

Die Handhabung ist ausserordentlich einfach. Der geöffnete Apparat wird mit der leeren Papierpatrone beschickt, 2 Stunden im Trockenschranke bei 100° getrocknet, darauf geschlossen und — nach dem Erkalten im Exsiccator — gewogen. Nunmehr wird die vorher gut getrocknete Substanz, welche sich zweckmässig in einem Glasrohr befindet, rasch in die offene Patrone gebracht, letztere oben geschlossen, und nun der beschickte und geschlossene Apparat wieder gewogen. Wir haben durch diese zwei Wägungen dann die Menge der Substanz bestimmt. Der geöffnete Apparat wird jetzt in den Soxhlet eingeführt, und die Extraction beginnt. Nach vollendeter Extraction bringen wir den Apparat in den Trockenschrank, lassen 1 Stunde trocknen, verstöpseln das Glas und wägen nach dem Erkalten im Exsiccator. Die Differenz aus der 3. und 2. Wägung ergibt dann direct die Extractmenge, die vom Aether gelöst ist. Gleichzeitig wurde die directe Bestimmung des ätherischen Extractes durchgeführt durch Wägen des Rückstandes, der nach dem Verdunsten des Aethers im Extractionskolben zurückblieb. Es wurden hier die nachstehenden Zahlen gefunden:

Nr.	Aether. Extract indirect bestimmt %	Aether. Extract direct bestimmt %	Differenz aus der indirecten und directen Bestimmung.
1.	6.34	5.77	— 0.57
2.	3.54	3.22	— 0.32
3.	11.05	10.10	— 0.95
4.	9.32	8.60	— 0.72
5.	14.40	13.34	— 1.06
6.	6.60	6.07	— 0.53
7.	12.94	12.11	— 0.83

Vergleichen wir die durch directe Extractbestimmung gefundenen Prozentzahlen mit den durch indirecte Bestimmung gefundenen, so ergiebt sich für die directen Bestimmungen ein Minus, welches zwischen 0,32 1,06 schwankt. Dieser Minusgehalt wird stets eintreten, nnd kann nie vermieden werden, da ätherische Bestandtheile des Extractes bei der Verdunstung des Aethers mit verflüchtigt werden. Die indirecte Bestimmung des Extractes verdient desshalb der directen vorgezogen zu werden.

Alkoholisches Extract.

Da häufig zur Beurtheilung der Güte unserer Gewürze auch auf die alkoholische Extractbestimmung Werth gelegt wird, so wurde auch in dieser Hinsicht eine kurze Versuchsreihe durchgeführt.

Es stellt sich hierbei heraus, dass die Crocussorten ziemlich gleiche Extractmengen liefern.

Handelssorte	Alkoholisches Extract durch Eintrocknen bei 100° %
Gatinais elect. Nr. 1	51.20
Gatinais elect. Nr. 2	52.42
Oesterreich. Safran	46.86
Italienisch. Safran	47.90
Spanischer Nr. 5	49.50
Spanischer Nr. 6	50.45

Verhalten der Farbstoffe von Safran, Calendula und Carthamus gegen Lösungsmittel.

Behufs Klarlegung dieser Verhältnisse wurden die genannten vegetabilischen Substanzen in feinster Pulverform in Anwendung gebracht. Als Extractionsflüssigkeiten dienten Alkohol, Aether, Benzin, Benzol, Chloroform, Petroläther, Ligroin und Wasser. Je nach Zweckmässigkeit wurden die Substanzen kalt, oder unter Zuhülfenahme von Wärme direct mit dem Lösungsmittel in Berührung gebracht, oder im Soxhlet'schen Extractionsapparat ausgezogen.

Betrachten wir nun den uns in erster Linie interessirenden Crocus zuerst, so stellt sich dabei folgende Thatsache heraus. Crocusfarbstoff wird von allen angeführten Lösungsmitteln schon in der Kälte aufgenommen, reichlicher bei Zufuhr von Wärme. Aether, Benzin, Petroläther etc. lösen wenig Farbstoff; reichlicher nimmt Alkohol denselben auf; heisses Wasser löst den Farbstoff leicht und vollständig. Nach kurzer Behandlung mit kochendem Wasser konnte selbst mit dem Mikroscope kein Farbstoff mehr nachgewiesen werden.

Die Extraction ist also quantitativ.

Anders verhält sich Calendula, hier geben Alkohol, Aether, Benzin etc. schon in der Kälte nach kurzer Zeit intensive Farbstofflösungen; Wasser dagegen führt selbst in der Siedehitze nur minimale Spuren des Farbstoffes in Lösung. Diese geringe Löslichkeit ist durch eine harzartige Substanz bedingt, welche wir stets in Begleitung des Farbstoffes finden. Alkohol entzieht der Calendula den Farbstoff quantitativ. Abweichend verhält sich Carthamus; hier erhalten wir nun allerdings bei Anwendung genannter Extractionsmittel ebenfalls gefärbte Lösungen; es gelingt indessen nicht, bei Anwendung nur eines derselben ein Material zu erzielen, welches sich bei der mikroskopischen Untersuchung als farblos erweisen wird. Ein Beweis für dieses Verfahren dürfte kaum angeführt werden, da wir wissen, dass Carthamus einen wasserlöslichen, gelben und einen alkohollöslichen, rothen Farbstoff enthält.

Gestützt auf obige Versuche, glaube ich ein zur Orientirung geeignetes Prüfungs-Verfahren aufstellen zu dürfen, welches in folgender Weise durchgeführt wird:

„1—2 Decigr. des fraglichen Safranpulvers werden auf ein Filter gebracht und mit 500 ccm kochendem Wasser ausgewaschen. Bleibt nach dieser Behandlung eine nicht völlig farblose Substanz zurück, so dürfen wir mit Sicherheit die Anwesenheit fremder Stoffe annehmen". 5 ccm des zuerst durchlaufenden Filtrates werden dann in einer geräumigen und flachen Porzellanschale auf dem Wasserbade langsam eingedunstet.

Reiner Safran liefert einen gleichmässig gefärbten gelben Rückstand; sind dagegen fremde Farbstoffe beigemengt, so geben dieselben sich häufig dadurch zu erkennen, dass sie sich nicht gleichmässig mit dem Safranfarbstoffe niederschlagen, sondern mit diesem abwechselnd gelbe und rothe Zonen in der Porzellanschale zeigen.

Das mikroskopische Bild wird endlich durch erwähnte Manipulation ausserordentlich klar werden. Das Gewebe des Safrans erscheint nach dieser Behandlung völlig farblos; Calendula und Carthamus, sowie andere vegetabilische und mineralische Beimengungen sind leicht durch ihre Färbungen, Structur etc. zu erkennen. Beachten wir alle diese Momente, so werden wir sehr bald erkennen, ob eine Verfälschung vorliegt.

Versuche über die Bestimmung des Safranfarbstoffes.

Nach den von Rochleder, Meyer und anderen Forschern angestellten Untersuchungen zerfällt der als Polychroit oder Crocin bezeichnete gelbe Farbstoff des Safrans beim Kochen mit verdünnten Säuren in einen rothen Farbstoff Crocetin, eine Zuckerart Crocose und ätherisches Oel.

Von dieser Thatsache ausgehend, wurde in nachstehender Weise versucht, eine Bestimmung des Farbstoffes zu ermöglichen. 1 Gramm fein gepulverter Safran wurde in einem Becherglase mit 50 ccm destillirtem Wasser übergossen, zum Sieden erhitzt und während 5 Minuten darin erhalten. Hierauf wurde das Becherglas vom Feuer entfernt und einige Minuten der Ruhe überlassen. Die im Wasser suspendirten Safrantheilchen setzen sich bald zu Boden, darauf wird die überstehende klare Flüssigkeit durch ein angefeuchtetes Filter abfiltrirt. Diese Manipulation wird noch 2mal mit je 50 ccm Wasser wiederholt und zuletzt der gesammte Inhalt des Becherglases aufs Filter gebracht und mit so viel kochendem Wasser nachgewaschen, dass das Filtrat 200 ccm beträgt.

Dem Filtrate werden 10 ccm einer Normalsalzsäure zugesetzt und nun 15 Minuten über kleiner Flamme im gelinden Kochen erhalten.

Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit, das Crocin wird gespalten unter flockiger Ausscheidung des Crocetins. Nach Verlauf der vorerwähnten Zeit lässt man kurze Zeit absetzen, decantirt die überstehende Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter ab und spült zuletzt den Farbstoff mit dem bereits durchgelaufenen Filtrate vollständig auf das Filter. Nach dreistündigem Trocknen bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur wird das Filter in ein warmes Wägeröhrchen gebracht, im Exsiccator abgekühlt und darauf gewogen. Es wurden auf diese Weise folgende Zahlen gefunden:

	Farbstoffmenge in %
1. Safran Gatinais naturel extr.	10.10 %
2. „ „ epluché	9.50 „
3. „ „ „	9.65 „
4. „ „ „	10.50 „
5. „ „ „	10.10 „
6. „ „ „	10.20 „
7. Safran d'Espagne	11.00 „
8. desgl.	10.00 „
9. desgl.	9.90 „
10. Safran von Oesterreich	10.80 „

Der auf dem Filter hinterbleibende Rückstand stellt ein hochrothes Pulver dar, welches sich schwer in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether klar lösen muss.

Die gefundenen Werthe zeigen, dass die Methode beachtenswerth ist; wir werden indessen nur dann brauchbare Resultate erzielen, wenn wir stets mit gleichen Wassermengen arbeiten, da erfahrungsmässig das Crocetin in geringer Menge in Wasser löslich ist.

Extrahirte Safransorten, absichtliche Zusätze organischer oder anorganischer Natur werden sich durch eine

Verminderung des Crocetingehaltes zu erkennen geben. Wasserunlösliche, organische und anorganische Substanzen bleiben bei der ersten Filtration auf dem Filter zurück und können meist durch das Mikroskop erkannt werden. Einige organische Farbstoffe zeigen beim Kochen mit Salzsäure deutliche Veränderungen (Entfärbung, gefärbte Niederschläge etc.), wo dieses nicht der Fall, werden sie unverändert bei der letzten Filtration durchs Filter gehen und durch intensive Färbung des Filtrats ihre Anwesenheit documentiren.

Es schien mir nun von besonderem Interesse, zu erfahren, welches Verhalten Calendula und Carthamus zeigen, wenn wir obige Methode in Anwendung ziehen, da gerade diese beiden Stoffe sehr häufig zur Verfälschung von Safran angewandt werden.

Der wässerige Auszug von Calendula war nur schwach gelb gefärbt; beim Erwärmen mit Salzsäure schieden sich braune Flocken ab. Diese Ausscheidung wurde nach üblicher Methode quantitativ ermittelt und 5.54 % der angewandten Substanz gefunden.

Der getrocknete Filterrückstand ist weder in Alkohol noch Aether löslich und zeigt demnach gegen Safran ein abweichendes Verhalten.

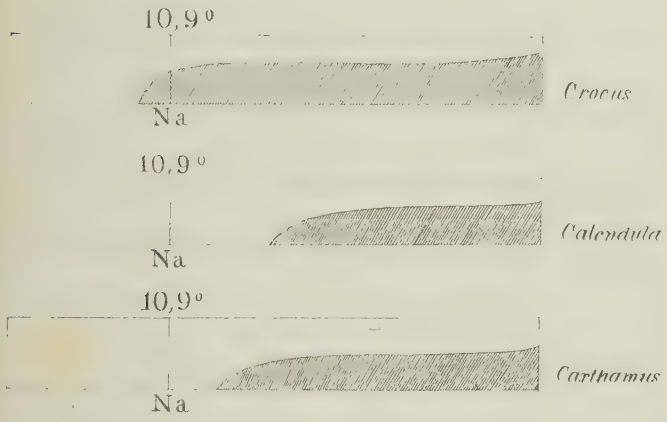
Carthamus ergab einen rothen Rückstand, der 0,9—1,0 % wog, und nur theilweise in Alkohol und Aether löslich war. Liegen daher Verfälschungen dieser Art vor, so muss eine Verminderung des Crocingehaltes eintreten, gleichzeitig wird die Unlöslichkeit des Rückstandes in Aether und Alkohol auf ihre Anwesenheit hinweisen.

Spectralanalytisches Verhalten von Crocus, Calendula und Carthamus.

Veranlasst durch die Mittheilungen von Dr. W. Vogel unternahm ich es zu prüfen, ob die spectralanalytische Untersuchung geeignet ist, Verfälschungen von Crocus

nachzuweisen, wenn derselbe in einem Gemenge mit Calendula und Carthamus vorliegt. Es wurden zu diesem Zwecke alkoholische Lösungen (1 : 20) von Crocus, Calendula und Carthamus hergestellt und spectralanalytisch untersucht, wobei ich zunächst die Natriumlinie auf 10.9° der Millimeterscala einstellte.

Crocusfarbstoff löscht die rechte Seite des Spectrums vollständig aus, Roth ist bis zu 9° sichtbar. Ein Absorptionsstreifen konnte selbst bei der verschiedenartigsten Verdünnung nicht beobachtet werden. Calendula zeigt eine einseitige Absorption des Blau, das übrige Spectrum ist bis 23° sichtbar.



Bei Carthamus wird Blau völlig absorbirt, Grün theilweise, so dass bis 18° das Spectrum sichtbar bleibt.

Einen Absorptionsstreifen zeigten weder Calendula noch Carthamus.

Aus diesen Beobachtungen müssen wir folgern, dass die Spectralanalyse kaum dazu geeignet ist, Calendula und Carthamus neben Crocus nachzuweisen, da die Absorptionscurven dieses Farbstoffes diejenigen von Calendula und Carthamus vollständig verdecken.

Mit dem eingehenden Studium des Safranfarbstoffes, sowie Bitterstoffes, des sog. Picrocrocins, bin ich noch beschäftigt und werde ich die hier gewonnenen Resultate später veröffentlichen.

Die Verfälschungen des Safrans.

Die Verfälschungen des Safrans treten uns fast gleichzeitig mit denjenigen Berichten entgegen, welche uns die Bedeutung des Safrans als Handelsware und Medicament im klassischen Alterthume vor Augen führen. So erwähnt bereits Dioscorides einen ausgezogenen Safran, der mit eingekochtem Moste, Bleiglätte oder Minium beschwert ist, und giebt gleichzeitig eine Anleitung zur Erkennung desselben. Plinius warnt vor verfälschtem Safran. Die Stadt Pisa legte im Jahre 1305 den Aufsehern der Kaufhäuser einen bezüglichen Eid auf. Im Mittelalter führten die deutschen Städte über den Gewürzhandel scharfe Controle, besonders über Pfeffer und Safran.

In den Jahren 1444—1456 wurden Männer und Frauen sammt dem von ihnen gefälschten Safran verbrannt oder lebendig begraben. Aehnliche Verordnungen finden wir auch in Regensburg 1306, in München 1347, in Bern 1431 etc.

In Paris bedroht das Edict Heinrich's II. vom Jahre 1550 die Safranfälscher mit körperlicher Züchtigung — vide Flückiger, Pharmacog. 1883 p. 738.

Crocus sativus L. Ueber die häufiger vorkommenden Verfälschungen des Safrans schrieb Ahlström in der Farm. Tidskr. 17. Arg. Nr. 11 p. 164.

Crocus Gatinais enthält namentlich mit Campecheholzauszug gefärbte Flores Calendulae (Feminelle). Reine Narben des Crocus machen auf Papier einen schön gelben Strich, Feminelle einen violettrothen.

Uebergiesst man reinen Safran mit wenig Wasser, so behält er seine schöne gelbe Farbe, während Feminelle bald seine künstliche Färbung verliert.

Crocus hispanicus. Kommt mit Honig, Schmirgel etc. zu 10—35 % gemengt in den Handel. Ueber denselben Gegenstand findet sich eine Abhandlung im Canada pharm. Journ. Vol. 9 Hft. 10 p. 368.

Ausser den oben genannten Verfälschungen werden hier noch genannt Honig und Schwerspath oder Kreide und namentlich Saflor, welcher als amerikanischer Safran verkauft wird. Den Namen „Feminelle" bringt dieser Artikel mit der brasilianischen „Fuminella" in Zusammenhang, welche letztere häufig zum Verfälschen des Safran benutzt sein soll. Vide Jahresb. 1876 p. 84.

Harling theilt der Pharmac. Ztg. eine Verfälschung mit, die aus zarten Grashälmchen oder dem Aehnlichen, überzogen mit rothgefärbter Kreide, in einem Bindemittel bestand. Jahresbericht 1875 p. 60. Arthur Meyer berichtet über ein Surrogat (Pharmac. Centralh. 1880 p. 191).

Um die Zusammensetzung desselben festzustellen, wurde dasselbe mit heissem Wasser ausgezogen und der Auszug filtrirt, bis auf einige Cubikcentimeter eingedampft und mit Alkohol versetzt. Es fiel ein geringer Niederschlag, von dem abfiltrirt wurde. Seine Eigenschaften entsprachen denen des Dextrins. Die alkoholische Lösung war gelb gefärbt. Nach dem Verdampfen zeigte der hygroskopische Rückstand derselben süssen Geschmack und reducirte Fehling'sche Lösung. Das Bindemittel schien daher Stärkesyrup zu sein. Die gelbe Farbe war durch den Farbstoff des Safrans bedingt, wie die Polychroitreaction, der Geruch und Geschmack des Rückstandes annehmen liess. Die mit Wasser extrahirte Substanz bestand nun aus einem rosagefärbten Pulver und aus weichen weissen Fasern. Die Fasern wurden herausgenommen und das

Pulver mit Ammoniak übergossen. Hierdurch wurde der Farbstoff völlig gelöst und zeigte das Verhalten des Carmins. Das in Säure unlösliche, nun weisse Pulver war Schwerspath. Bei der Verbrennung des intacten Surrogates lieferte dasselbe 70 % Asche. Die Fasern wurden mikroskopisch untersucht und bestanden aus Stengeln und Blättern einer monokotylen Pflanze (Carex?), die zu einer gleichmässigen Species zerschnitten war.

Dr. O. Bach's Gutachten über einen verfälschten Safran finden wir Centralhalle 1881, pag. 272.

Die chemische Untersuchung des Safrans hat ergeben, dass derselbe (im lufttrocknen Zustande gedacht) mit:

18,5 % salpetersaurem Natron und 6,0 % schwefelsaurem Baryt

gefälscht worden ist. Beregter Safran enthält:

12,8 % Wasser,

verbrennt beim Erhitzen unter lebhaften, die Gegenwart von Salpeter charakterisirendem Funkensprühen und hinterlässt:

21,0 %, oder auf die getrocknete Ware berechnet:

23,9 % Asche.

Dieselbe bildet, entgegen der Asche von reinem Safran, eine leicht schmelzende Masse, in der, wie die Titration mit Normalschwefelsäure ergab,

6,67 % Natron

enthalten sind. Letztere Menge auf das in dem Safran vorhandene salpetersaure Natron umgerechnet, ergiebt 18,5 % dieses Körpers. Der nach dem Auskochen mit Salzsäure verbleibende Rückstand besteht aus schwefelsaurem Baryt, und wurde dessen Menge, wie bereits oben angegeben, zu 6 % gefunden. —

Unter dem Mikroskope zeigten sich zahlreiche, den Fäden anhängende Crystalle, welche jedoch nicht gleichmässig vertheilt erschienen.

Dr. C. Grote bringt in der Centralhalle 1882 pag. 357 eine Verfälschung von Safran mit rothgefärbten Blüthen der Calendula zur Veröffentlichung und schreibt darüber Folgendes: Die bisher zum Verfälschen von Crocus gebrauchten rothgefärbten Flores Calendulae liessen sich stets leicht erkennen, wenn man etwas des Crocus auf Wasser streute; nach kurzer Zeit schwellen die Narbenlappen des Crocus und die Flores Calendulae so auf, dass beide leicht zu erkennen sind. Jetzt liegt Verf. aber eine Probe von gefärbten Flor. Calendulae vor, welche selbst bei 24stünd. Liegen in Wasser sich nicht verändern; dieselben sind mit einer in Wasser unlöslichen Substanz imprägnirt. Diese ist in Alkalien löslich; setzt man etwas Aetzammoniak oder Aetzlauge zu dem Wasser, so löst sich die Farbe sofort, die Blüthen quellen auf und lassen nach wenigen Minuten ihre gelbe Farbe sowie alle Blüthentheile deutlich erkennen; am Boden der Schale, in welcher man den Versuch macht, findet man eine geringe Menge einer aufgequollenen Masse, offenbar das Fixirungsmittel der Farbe. Zur Erkennung von Fälschungen empfiehlt es sich also, an Stelle reinen Wassers, welches auch die Pharmacop. Germ. edit. altera angiebt, Wasser unter Zusatz von Ammoniak oder Aetzlauge zu nehmen. Um dem Gemische ein feuriges Aussehen zu verleihen, wird dasselbe noch mit Glycerin befeuchtet.

Dr. Biel in Petersburg berichtet über eine ähnliche Verfälschung, wie solche Dr. Grote angiebt. Zeitschrift für Russland 21, 815. Pharmaceut. Centralhalle 1882 p. 619.

Die als Verfälschung dienenden Fasern sind durch das Tastgefühl und der Farbe nach vom echten Safran nicht zu unterscheiden, auch ist die Gestalt sehr natürlich. Nur fällt es auf, dass sie oben und unten gleich dick sind und niemals zu dreien zusammen hängen, während echte Narben nach unten zu schmäler werden, in einen dünnen gelben

Faden auslaufen und meistens zu dreien zusammenhängen. Der gelbe Faden fehlte dem Kunstproducte vollkommen. In Alkohol, Salpetersäure oder Salmiakgeist quellen die Fasern auf, verlieren ihre Farbe in etwas stärkerem Grade als die untermischten echten Narben, und nach einiger Zeit sieht man deutlich, womit man es zu thun hat. Es sind gefärbte, durch Reiben in noch feuchtem Zustande der Länge nach aufgerollte, mit einer in Wasser unlöslichen Substanz imprägnirte Flores Calendulae, welchen einige echte Crocusnarben beigemischt sind. Letztere dienen offenbar nur dazu, dem Producte den charakteristischen Geruch zu verleihen. Weitere Untersuchungen führten zu dem Resultate, dass die betreffenden Calendulablüthen mit dinitrokresolsaurem Natron gefärbt und dann mit Oel imprägnirt waren.

Dr. Alois Jandous Pharmac. Post, Jahrg. XIV, pag. 457.

Zu den vielen Safranverfälschungen gesellt sich neuerdings eine mehr: durch fein geschnittene Klatschrosen.

C. Amthor (Schweiz. Wochenschrift 22, 143 d. Chem. Centralbl.)

Unter dem Namen Safransurrogat wird seit einigen Jahren eine gelbe Theerfarbe verkauft, die zum Gelbfärben von Liqueuren etc. dient. Das Surrogat besteht nach dem Verf. aus Nitrokresolkalium mit einem Zusatz von 40 pCt. Salmiak. Marmé, Pharmakognosie p. 245.

Dem echten Safran werden Blüthen und Blüthentheile anderer Pflanzen oder auch sonstige organische Substanzen beigemischt. So sind von verschiedenen Autoren gefunden:

1) Blüthen der Calendula officinalis L., Abb. Ha. IX 47. 2) Blüthen von Carthamus tinct. N. v. E. 228. 3) Blüthentheile von Arnica montana. 4) Die goldgelben Rand-

blüthen von Pulicaria vulgaris und Pulicaria dysenterica Gärtner, Bschr. Luerssen Botanik 1132. Abb. Ha. VI, 46. 5) Zerschnittene Blumenblätter von Punica Granatum L., Bsch. Luerssen Pf. 507; Abb. ebenda 508 und Berg und Schmidt III. a b; Ha. X., 35; N. v. E. 301. 6) Die Narben und Griffel von Crocus vernus Bsch. Luerssen B. 431; Abb. Ha. VI, 26. 7) Gefärbte junge Blätter von Carex- und Gramineenarten und 8) Gefärbte Griffel von Crocus sativus L. 9) Sogar mit Crocustinktur gefärbte Fleichfasern.

Nach Vogel importirte England unter der Bezeichnung Cap-Safran die Blüthen von Lyperia crocea Eckl., einer am Cap heimischen Scrophularinee, welcher ähnlich wie echter Safran riecht und auch im Geschmack daran erinnert. Die etwa 2,5 cm lange röhrige Blumenkrone ist schwarzbraun und giebt an Wasser einen gelbbraunen bis braunrötlichen Farbstoff ab. Sie besitzt einen fünfspaltigen flachen Saum mit ausgerandet-zweispaltigen, eingerollten Zipfeln und ist mit Drüsen, ähnlich wie sie die Labiatenblüthen besitzen, versehen. Bernbeck fand bei Apothekenrevisionen zweimal Crocusverfälschungen. Vide Jahresber. 1881—82, p. 82.

Ein Fall betraf die vielfach bekannte Mischung mit Flores Carthami, die nach dem Aufweichen in Wasser leicht zu erkennen war.

Im zweiten Falle fanden sich Filamente von Carthamus, nebst grösseren Mengen von Flores Rhoeados. Letztere wurden durch ihr charakteristisches Verhalten im Spectroskop nachgewiesen. Die linke Seite des Spectrums wurde ausgelöscht, unter allmählicher Abnahme bis D, Orange und Roth wurden nur wenig absorbirt.

Ein aus ausgelesenen Fragmenten bereiteter Auszug wurde durch Ammoniak graugrün, durch Salpetersäure schön roth gefärbt und gab, mit Wasser verdünnt, die Ab-

sorptionsbänder der echten Rothweinfarbe: grün und gelb stark absorbirend, hellblau und theilweise auch dunkelblau fast ganz auslöschend.

Crispo in Genf analysirte einen Crocus, der aus vegetabilischen Fäden von unbekanntem Ursprunge, die eine Länge von 3—4 cm besassen, bestand, bedeckt mit einem mineralischen, mit Safrantinktur gefärbten Ueberzuge, der sich als Baryt erwies und mit den Pflanzenfäden mittelst Glykose verbunden war. Die mineralischen Materien machten 50% des gesammten Gewichtes aus. Vide Jahresbericht 1881—82, p. 83. — Kaspar fand eine Verfälschung mit 23% Gyps. — Pharmaceutische Zeitg. 1881 p. 253 finden wir eine andere Verfälschung angeführt. Eine angestellte Untersuchung ergab nachfolgendes Resultat: Eine Probe mit Wasser übergossen färbte dasselbe milchgelb und gab ihm einen süssen Geschmack; Zusatz von Milchsäure veränderte einen Theil der Substanz und verwandelte dieselbe bei wiederholter gleicher Behandlung in farblose, in mehrere Enden auslaufende Fäden, die sich als eine Alge (Fucus amylaceus?) entpuppten. Gleichzeitig entstand beim Säurezusatz ein starkes Aufbrausen von entweichender Kohlensäure; im Filtrate fand sich reichlich Kalk vor. Durch Reduction der Fehling'schen Lösung wurde die Anwesenheit von Zucker in demselben constatirt. Quantitativ betrugen die Beimengungen 60%.

Bentley berichtet (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 462) über eine Beimengung von Staubgefässen verschiedener Crocusarten zum echten Safran. Vide Jahresb. d. Pharm. 1866, p. 33. Archer führt (Pharm. Journ. and Transact. 2 Ser. VI, 462) eine unter dem Namen Cap-Safran in den Handel gebrachte Droge an, welche zur Verfälschung und Substituirung des Safrans benutzt wird. Vide Jahresb. Pharm. 1886, p. 33.

Caroz fand Safran mit einer Art Carex; vielleicht Carex pulicaris oder capillaris.

Jahresber. 1868 p. 39 (Journal de Ch. méd. 5, Ser. IV, 202).

Heraeus macht in Wittstein's Vierteljahrsschrift XIX, 91. Mittheilung über Verfälschung mit Kreide 12% und Honig 4%. Jahresber. 1870, p. 36. Ueber eine gleiche Verfälschung berichtet Hallwachs (N. Jahrbuch d. Pharmacie XXX, II, 16).

Lavater, Schweizer Wochenschrift f. Pharm. 1870, S. 22.

Eine spanische prima Handelssorte enthielt Beimengungen von 6,6% Staubbeutel. Jahresb. 1870, p. 37.

Rehsteiner, Schweizer Wochenschrift f. Pharm. 1870; S. 295.

Der Safran war mit 3,5% Kreide beschwert, welche mit Kleister an den Fäden befestigt war. Jahresber. 1870, p. 37.

Maisch (Americ. Journ. of Pharmac. 3, Serie XVIII, 390) und Hanbury (Pharmaceut. Journ. and Transact 3, Ser. I, 241) berichten über gleiche Verfälschungen, wie die vorerwähnte; Maisch fand in 2 Safranproben bedeutende Mengen von Calendula und Carthamus.

Hanbury bestimmte in 2 vorzüglichen Safransorten unbekannten Ursprungs den Aschengehalt und findet 5,9 und 4,18% Asche, dann noch 2 sehr gute Valenzia-Safrane, die ihm 4,41 und 5,20% lieferten. Vier verschiedene Proben von verfälschtem Safran, der mit Alicante-Safran bezeichnet war, gaben 21,20%, 12,72%, 28,01% und 15,36% Asche. Jahresber. 1870, p. 37.

Jul. Müller fand in einem Safran nahezu 25% kohlensauren Kalk und bei einer anderen Sendung 9% Schwerspath.

Archiv d. Pharm. Bd. 2, p. 517 f.

Jaillard bespricht in den Annal. d'hygiene publ. T. 41 (2 Ser.) p. 449 die jetzt oft vorkommende Beschwerung des Safrans. Er hat namentlich Zusatz von Glycerin nachgewiesen. Jahresb. 1874, p. 44.

Verfälschungen von Safran mit in Safranauszug gefärbten Rindfleischfasern, sowie ferner mit Staubfäden, die in gleicher Weise gefärbt sind, finden wir erwähnt.

Jahresb. 1875, p. 42.

Im Anschluss an diese Literaturangaben, die sich ohne Ausnahme auf Safransorten beziehen, die in unzerkleinertem Zustande in den Handel gebracht wurden, möge hier noch eine Verfälschung vorgeführt werden, die neuerdings von einer Firma in Florenz in geschickter Weise ausgeführt wird. Der als „Aquila-Safran" bezeichnete Safran bestand, wie die Untersuchung zeigte, aus nur ca. 2% echten Narben, der Rest stellte ein loses Haufwerk fremder Pflanzenfaser dar, welches in Farbe und Ansehen wenig von Safran verschieden war. Beim Aufweichen im Wasser rollten sich die fremden Fasern auf und wurden sowohl durch ihre gelbe Farbe, als auch eigenartige mikroskopische Structur als Blumenblätter des Crocus luteus erkannt. — Die Blumenblätter der Crocusarten bestehen aus langgestreckten, dünnwandigen Parenchymzellen, durchzogen von zarten Gefässbündelsträngen, die aus Spiralgefässen aufgebaut sind.

Für Crocus luteus ist es besonders charakteristisch, dass die unter der Epidermis gelegenen parenchymatischen Schichten mit wellig gebogenen Rändern ineinandergreifen. Vide Tab. Nr. I a.

Diese Blumenblätter waren mit Honig imprägnirt und mit einem dichten, rothbraunen Ueberzuge versehen, der aus gefärbten Pollenkörnern von Crocusarten bestand. Solche gefärbte Pollenkörner erscheinen unter dem Mikroskope als gleichmässig gefärbte, violettrothe runde Körper. Beim Liegen

in Wasser wurde durch starkes Aufquellen der Intine die Exine gesprengt und liess sich dabei deutlich erkennen, dass der violette Farbstoff lediglich von der Exine fixirt war. Der körnige Inhalt der Pollenkörner trat in seiner ursprünglichen hellgelben Färbung deutlich hervor. Tab. I d.

Nach diesen Erfahrungen schien es wohl indicirt, auch die im gepulverten Zustande in den Handel kommenden Safransorten einer Prüfung zu unterziehen und liess ich zu diesem Zwecke ca. 60 Proben aus den verschiedensten Quellen entnehmen. Die Untersuchung ergab, dass nur 5 Safranpulver rein waren, während alle übrigen mehr oder minder verfälscht waren.

In erster Linie wurde stets die mikroskopische Untersuchung vorgenommen. Ein Probeobject wurde in einem Tropfen Wasser oder Glycerin eingebettet und direct untersucht, während ein zweites Object zuvor nach der von mir früher angegebenen Methode mittelst Wasser seines Farbstoffs beraubt wurde und erst dann zur Untersuchung gelangte. Von den bekannten Surrogaten wurden Calendula, Carthamus und verschiedene Stärkesorten häufig gefunden, dazu gesellt sich neuerdings als sehr beliebte Grundlage zu Surrogaten die Kiefernborke und der Arillus von Evonymus Europaeus. — Kiefernborke ist leicht an den starkverdickten Steinzellen und Bastfasern zu erkennen. Vide Tab. II.

Der Arillus von Evonymus Europ. besteht aus parenchymatischem Gewebe.

In dem Inhalte der Zellen sind grosse gelbe Oeltropfen eingebettet, fernerhin finden sich zahlreiche Chromatophoren, die leicht durch ihre spindelförmige Gestalt, als auch orangerothe Farbe zu erkennen sind. Vide Tab. III. Haben wir durch die mikroskopische Untersuchung die vegetabilischen Zusätze ermittelt, so müssen wir in zweiter Linie feststellen, ob fremde Farbstoffe vorliegen event. auch

deren Identität nachweisen. Wie die Praxis zeigte, ist der Nachweis fremder Farbstoffe leicht durchzuführen, schwieriger dagegen die Identitätsreaction, da die Erfahrung vorliegt, dass sehr häufig nicht einheitliche Farbstoffe zum Auffärben des Safrans benutzt werden, sondern Gemenge mehrerer Farbstoffe. Ausserdem ist noch zu berücksichtigen, dass der Safranfarbstoff selbst uns häufig gewisse Reactionen verdeckt. Die ausserordentliche Mannigfaltigkeit des Verfälschungsmaterials gestattet desshalb nicht, einen einheitlichen Untersuchungsgang zu fixiren, wir müssen uns vielmehr darauf beschränken, den Grundstoff (Safran) in seinem Verhalten gegen verschiedene Reagentien zu prüfen und die demselben charakterisirenden Reactionen vorzuführen.

Treten uns dann bei der Untersuchung eines Safranpulvers Abweichungen entgegen, so sind Schlüsse auf fremde Farbstoffe berechtigt. Als zweckmässige Orientirungsprobe empfiehlt es sich, eine Probe des fraglichen Pulvers mit Chloroform in einem Cylinder auszuschütteln. Reines Safranpulver setzt sich dabei sehr rasch auf der Oberfläche des Chloroforms ab, manche Farbstoffe und mineralische Verunreinigungen sinken dabei zu Boden. Fügen wir dann vorsichtig mehr Chloroform zu, so gelingt es, den reinen Safran abzuschwemmen und dadurch den fremden Farbstoff zu isoliren.

Nach dieser Vorprüfung extrahirt man etwa 1 g des fraglichen Safranpulvers mit siedendem Wasser, dampft das Filtrat in einer flachen Porzellanschale zur Trockne ein und verwendet den so erhaltenen Farbstoff zu weiteren Untersuchungen. Man beachtet dabei die Färbung des Filters, sowie auch die Nüancirung des Trockenrückstandes, da bei dieser Manipulation häufig fremde Farbstoffe erkannt werden. Ein in gleicher Weise aus reinem Safran hergestellter Trockenrückstand dient zur Gegenprobe. Bei

der Prüfung auf Farbstoffe wird zweckmässig in folgender Weise verfahren: Eine Spur des feingepulverten Rückstandes wird auf concentrirte, reine Schwefelsäure gestreut. Reiner Safran erzeugt sofort intensive Blaufärbung, die nach einigen Minuten in Braunfärbung übergeht. Liegen andere Farbstoffe vor, so lösen sich dieselben in der Schwefelsäure mit der eigenartigen Farbe auf, oder sie erleiden momentan unter heftigem Aufschäumen eine Zersetzung. Letztes Verhalten zeigt z. B. Dinitrorkesolkalium. Nach dieser Reaction löst man den noch vorhandenen Rückstand des Safranfarbstoffes, überhaupt den zu prüfenden Farbstoff in Wasser oder verdünntem Alkohol auf und benutzt je 5 ccm. zu folgenden Reactionen:

1) Safranlösung mit verdünnter Salzsäure versetzt verändert seine Farbe nur wenig; auf Zusatz von Kalilauge wird die Lösung goldgelb.

Fremde Farbstoffe: a) Die Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure entfärbt, Kalilauge stellt die ursprüngliche Farbe wieder her. Bsp. Anilinfarbstoffe, Dinitrokresolkalium. b) Es entstehen durch Salzsäure gefärbte Niederschläge. Bsp. Hexanitrodiphenylamin, Binitronaphtol-Kalium.

2) Safranlösung mit Zink und Salzsäure oder Schwefligsäureanhydrid behandelt gibt ein wasserhelles Filtrat, welches sich weder auf Zusatz von Aldehyd, noch beim längeren Stehen für sich an der Luft wieder färbt.

Fremde Farbstoffe: a) Die durch die Reductionsmittel entfärbten Rosanilinfarbstoffe oxydiren sich nicht an der Luft zu gefärbten Verbindungen, dagegen Azofarbstoffe. b) Durch Schwefligsäureanhydrid entfärbte Rosanilinfarbstoffe werden auf Zusatz von Aldehyd intensiv violettroth.

3) Safranlösung mit Baryumhyperoxyd und Salzsäure behandelt gibt eine völlig wasserhelle Lösung.

Fremde Farbstoffe: Sulfosäuren der Azofarbstoffe werden durch Baryumhyperoxyd und wenig Salzsäure nicht entfärbt. Mit dieser allgemeinen Uebersicht ist selbstverständlich das Gesammtgebiet der anzustellenden Farbstoffreactionen nicht erschöpft, sondern nur eine allgemeine Orientirung geschaffen, welche die Grundlage weiterer Studien bildet. Bei der Untersuchung der zahlreichen gepulverten Safran- und Safransurrogatproben hatte ich Gelegenheit, folgende absichtlich beigemengte Farbstoffe mit Sicherheit zu erkennen.

Dinitrokresolkalium, vide Reaction 1. a. —

Hexanitrodiphenylamin und Binitronaphtolkalium zeigen Reaction 1. b. Das Hexanitrodiphenylamin gibt mit Salzsäure einen gelben Niederschlag, der sich auf weiteren Zusatz von Salzsäure wieder auflöst.

Kalilauge lässt die ursprüngliche Farbe wieder hervortreten. Beim Kochen mit Zinnchlorür entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag.

Corallin ist schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich; Ammoniak löst Corallin leicht mit carminrother Farbe auf, ein Zusatz von Säuren zu dieser Lösung bewirkt eine gelbe Fällung, desgleichen Zinnchlorür.

Phenylamidoazabenzolsulfosäure zeigt die unter 2 und 3 angegebenen Reactionen der Azofarbstoffe. Die alkalische Lösung dieses Farbstoffes ist orange gefärbt, während Safranlösung goldgelb ist.

Pikrinsäure: Salzsäure erzeugt in der gelben Lösung keinen Niederschlag. Mit Zinkstaub gekocht, tritt Entfärbung ein. Eine Probe der Lösung mit Kaliumhydroxyd und Cyankalium gekocht wird purpurroth. Desgleichen mit alkalischer Zinnchlorürlösung.

Calendula offic.

			Davon abgewogene Portionen		Auf 1.112 Reinasche berechnet	Auf 100 Theile Reinasche berechnet
Rohasche: gr. 1.461	In Salzsäure unlöslich: 0.3484 23.80 Procent					
	Reinasche: 1.1126 76.18 Procent	In Wasser löslich: 0.7524	2.641	$BaSO_4$: 0.0162	SO_4 : 0.044	SO_4 : 3.95
			3.890	AgCl : 0.089	Cl : 0.0994	Cl : 8.94
		Lösung: 17.536 67.54 Procent	6.699	K_2PtCl_6 : 0.828 = KaCl : 0.254	Ka : 0.348	Ka : 31.29
				KCl + NaCl : 0.331 = NaCl : 0,007	Na : 0.079	Na : 7.10
			4.242	(H_3PO_4 Best.) Spuren vorhanden		
		In Wasser unlösl. Theil in HCl gelöst: 0.3602 32.46 Procent		Phosphorsäurebestimmung:	H_3PO_4 : 0.00414	H_3PO_4 : 0.37

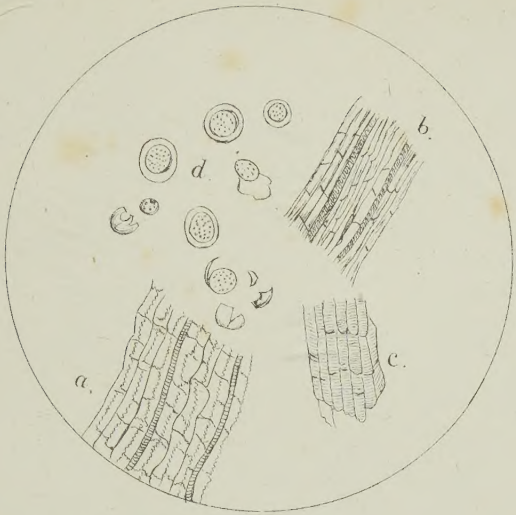
Carthamus tinctor.

			Davon abgewogene Portionen			Auf 2.116 Reinasche berechnet	Auf 100 Theile Reinasche berechnet
Rohasche: gr. 2.734	In HCl unlöslich: 0.618 22.61 Procent						
	Reinasche: 2.116 77.39 Procent	In Wasser löslich: 0.910	7.850	$BaSO_4$: 0.0524		SO_4 : 0.130	SO_4 : 6.14
			9.398	AgCl : 0.083		Cl : 0.104	Cl : 4.91
		Lösung: 47.626 43.00 Procent	17.458	NaCl + KaCl	0.219	KaCl / NaCl : 0.597	
		In Wasser unlösl. Theil in HCl gelöst: 1.206 57.00 Procent	6.323	H_3PO_4 : 0.0041		H_3PO_4 : 0.031	H_3PO_4 : 1.47
			Phosphorsäurebestimmung:			H_3PO_4 : 0.0114	H_3PO_4 : 0.52

Cocus sativus.

			Davon abgewogene Portionen		Auf 0.7370 Reinasche berechnet	Auf 100 Theile Reinasche berechnet
Rohasche: gr. 0.8416	In HCl unlöslich: 0.1044 12.40 Procent					
	Reinasche: 0.7372 87.59 Procent	In Wasser löslich: 0.4966 Lösung: 18.267 67.37 Procent	3.18	$BaSO_4$: 0.0273	SO_4 : 0.630	SO_4 : 8.54
			5.52	AgCl : 0.0171	Cl : 0.0139	Cl : 1.89
			4.40	K_2PtCl_6 0.316 = KaCl : 0.0972	Ka : 0.211	Ka : 28.61
				KCl + NaCl 0.126 = NaCl : 0.0288	Na : 0.0468	Na : 6.35
			5.112 (Verb. an Uranls. 2.5 cem.)	H_3PO_4 : 0.0172	H_3PO_4 : 0.0616	H_3PO_4 : 8.35
		In Wasser unlösl. Theil in HCl gelöst: 0.2406 32.63 Procent	Phosphorsäurebestimmung:		H_3PO_4 : 0.0382	H_3PO_4 : 5.18

Tab. № I



a. Crocus luteus (Blumenblatt)
b. Crocus sativus (Blumenblatt)
C. Faserschicht aus den Antheren v. Crocus sativ.
d. Pollenkörner v. Crocusarten.

Tab. № II

Elemente d. Kiefernborke.
- a. Parenchymzellen mit Harz (h.)
- b. Steinzellen (stark verdickt.)
- C. Rindenparenchym.
- d. Bastfasern.

Carthamus tinct.
- sp. Spiralgefässe
- s. Secretbehälter.

Tab. № III

a. Arillus v. Evonymus europ.
d. Oeltropfen.
β. Chromatophoren bei versch. starker Vergr.
b. Crocus sativ.
c. Calendula.
d. Roggenstärke.